



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 18/00, C08L 75/00, C08J 9/00, 9/30, B22C 7/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/17703</p> <p>(43) 国際公開日 1998年4月30日(30.04.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03788</p> <p>(22) 国際出願日 1997年10月20日(20.10.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/301369 1996年10月24日(24.10.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒605 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 流郷治朗(RYUGO, Jiro)[JP/JP] 笹谷裕一(SASATANI, Yuichi)[JP/JP] 〒605 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 矢野正行(YANO, Masayuki) 〒612 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町9番地 メモワールビル Kyoto, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 DE, GB, JP, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: COMPOSITION CAPABLE OF FORMING MOLDINGS OF RIGID POLYURETHANE FOAM, MOLDINGS THEREOF, AND MODELS MADE OUT OF THE MOLDINGS</p> <p>(54) 発明の名称 硬質ポリウレタンフォーム成形品の形成性を有する組成物、成形品及びその成形品から得られる模型</p> <p>(57) Abstract Moldings of rigid polyurethane foam which are reduced in the quantity of dust swirling in the air in cutting and are useful as the material for models. They can be produced by hardening a composition comprising 3 to 30 % (based on the total mass) of a (poly)oxyalkylene compound (e) represented by the general formula: <math>Z[(AO)_m X]_n</math> wherein A is <math>C_2-C_4</math> alkylene; X is a monovalent hydrocarbon group or acyl; m is 1 to 100; n is 1 to 6; and Z is a residue prepared by eliminating all the active hydrogen atoms from a compound having n active hydrogen atoms, provided at least one member selected among a group Z and n groups X has 5 to 20 carbon atoms, a filler (c), and a minute amount of a dehydrating agent (d) by mechanical frothing.</p>		

(57) 要約

切削加工時に空中に舞う粉塵量が少なく、模型素材として有用な硬質ポリウレタンフォーム成形品である。一般式  $Z[(AO)_mX]_n$  [式中、Aは、炭素数2～4のアルキレン基；Xは、1価の炭化水素基又はアシル基；mは、1～100の正数；nは、1～6の正数；Zは、n個の活性水素を含有する化合物から活性水素を除いた残基である。Zとn個のXのうち少なくとも1つは炭素数5～20を有する。]で表される（ポリ）オキシアルキレン化合物（e）を、全質量に対し3～30%と、充填材（c）と、微量の脱水剤（d）とを含む組成物をメカニカルフロス発泡法により硬化させることにより、硬質ポリウレタンフォーム成形品を製造する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GU	ギニア・ヤリシンド	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BJ	ベナン	DE	ドイツ	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
BS	バハマ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CA	カナダ	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CC	中央アフリカ共和国	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CF	コンゴ	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	LC	セント・ルシア	RO	ルーマニア		
CN	中国	LI	リベリア	RU	ロシア		
CU	キューバ	LR	レソト	SD	スーダン		
CY	キプロス	LS		SE	スウェーデン		
CZ	チェコ			SG	シンガポール		
DE	ドイツ			SI	スロベニア		
DK	デンマーク			SK	スロヴァキア		
EE	エストニア			SL	シエラ・レオネ		
ES	スペイン						

- 1 -

## 明 細 書

硬質ポリウレタンフォーム成形品の形成性を有する組成物、成形品及びその成形品から得られる模型

### 技術分野

本発明は、硬質ポリウレタンフォーム成形品の形成性を有する組成物、硬質ポリウレタンフォーム成形品および模型に関する。特に切削加工に適したフォーム成形品、及びこのフォーム成形品を切削加工することにより得られる模型に関する。

### 背景技術

自動車や家電製品の実物大モデルであるモックアップモデル、成形用金型の原型となるマスターモデルなどの模型は、硬質ポリウレタンフォーム成形品を模型素材とし、これ切削加工することによって製作される。従来、模型素材用硬質ポリウレタンフォーム成形品の製法としては、原料成分中に軽量化剤として中空微小球を配合して型内で硬化させる方法や、軽量化するために原料成分中に不活性ガスを攪拌機械で微細に分散させた状態で型内で硬化させる方法（メカニカルフロス発泡法）が知られている（例えば、USP 4, 916, 173号明細書及びUSP 5, 401, 785号明細書）。

しかし、従来の硬質ポリウレタンフォーム成形品は、切削加工時に発生した粉塵が空中に舞いやすく、そのため作業環境を悪化させるといった問題があった。特に、寸法安定性向上のためにタルクや炭酸カルシウムなどの無機充填材を多く含有させたものや、手加工性をよくするために低密度にしたものは、この傾向が強く、改善が求められていた。

- 2 -

それ故、本発明の目的は、切削加工時に発生する粉塵が飛散しにくい硬質ポリウレタンフォーム成形品、そのような成形品を得ることのできる組成物及びそのような成形品から加工された模型を提供することである。

## 発明の開示

本発明は、下記〔１〕～〔４〕である。

〔１〕硬質ポリウレタンフォーム成形品の形成性を有する組成物：

ヒドロキシル価が２００～７００のポリオール（ａ）、有機ポリイソシアネート（ｂ）、無機粉および／または中空微小球からなる充填材（ｃ）および脱水剤（ｄ）からなる硬質ポリウレタンフォーム成形品の形成性を有する組成物において、更に、一般式



〔式中、Ａは、炭素数２～４のアルキレン基；Ｘは、１価の炭化水素基又はアシル基；ｍは、１～１００の正数；ｎは、１～６の正数；Ｚは、ｎ個の活性水素を含有する化合物から活性水素を除いた残基である。Ｚとｎ個のＸのうち少なくとも１つは炭素数５～２０を有し、ｎが２以上の場合はＸは同一でも異なってもよい。〕で表される（ポリ）オキシアルキレン化合物（ｅ）を、組成物全質量に対し、３～３０％含有することを特徴とする組成物。

〔２〕硬質ポリウレタンフォーム成形品：

ヒドロキシル価が２００～７００のポリオール（ａ）、有機ポリイソシアネート（ｂ）、無機粉および／または中空微小球からなる充填材（ｃ）及び脱水剤（ｄ）からなる組成物を硬化させることにより得られる硬質ポリウレタンフォーム成形品において、

組成物が、更に、上記（ポリ）オキシアルキレン化合物（ｅ）を、組

- 3 -

成物全質量に対して3～30%含有し、硬化が微細な気泡を分散させた状態でなされたことを特徴とする成形品。

〔3〕硬質ポリウレタンフォーム成形品の製法：

ヒドロキシル価が200～700のポリオール（a）、有機ポリイソシアネート（b）、無機粉および／または中空微小球からなる充填材（c）及び脱水剤（d）からなり、更に上記（ポリ）オキシアルキレン化合物（e）を全質量に対して3～30%含有する組成物を、メカニカルフロス発泡法により硬化させることを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム成形品の製法。

〔4〕模型：

上記〔2〕項記載の成形品を切削加工することにより得られる模型。

本発明においては、上記（ポリ）オキシアルキレン化合物（e）が粉塵低減剤として機能する。

### 発明を実施するための最良の形態

〔ポリオール（a）の具体例〕

本発明において、ヒドロキシル価が200～700のポリオール（a）としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびその他のポリオールが挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては例えば、多価アルコール、多価フェノール、アミン類、ポリカルボン酸、リン酸などの少なくとも2個、好ましくは3～8個の活性水素原子を有する化合物に、アルキレンオキサイドが付加した化合物およびこれらの混合物が挙げられる。

多価アルコールとしては、2～8価のもの、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、ジグリセリン、ソルビトール

ルおよびシュクローズなどが挙げられる。

多価フェノールとしては、例えば、ハイドロキノン、ビスフェノール A、フェノールとホルムアルデヒドの縮合物などが挙げられる。

アミン類としては、例えば、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トルエンジアミンおよびジフェニルメタンジアミンなどが挙げられる。

ポリカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などの脂肪族ジカルボン酸（無水物）、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸が挙げられる。

活性水素原子含有化合物に付加させるアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド（EO）、プロピレンオキサイド（PO）、1, 2-、2, 3-、1, 4-または2, 3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイドなど、およびこれらの組み合わせ（ブロックおよび／またはランダム付加）が挙げられる。これらのうち好ましいものは、PO、およびEOとPOとの組み合わせである。

ポリエステルポリオールとしては、ポリカルボン酸とポリオールからの縮合ポリエステルポリオール、およびラクトン開環重合によるラクトンポリエステルポリオールが挙げられる。

上記ポリカルボン酸としては、前記のポリエーテルポリオールの項で説明したものが挙げられる。好ましくはアジピン酸、無水フタル酸、およびテレフタル酸である。

上記ポリオールとしては、前記ポリエーテルポリオールの項で説明した多価アルコール、およびそのアルキレンオキサイド低モル（通常1～3モル）付加物が挙げられる。好ましくは、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、およびジエチレングリコールである。

- 5 -

縮合ポリエステルポリオール在具体例としては、ポリ（１，４－ブタンジオールアジペート、ポリ（１，４－ブタンジオールテレフタレート）、ポリ（ジエチレングリコール）テレフタレートが挙げられる。

ラクトンポリエステルポリオールにおいて、使われるラクトンとしては、 $\epsilon$ －カプロラクトン、 $\delta$ －バレロラクトンが挙げられる。好ましくは、 $\epsilon$ －カプロラクトンである。ラクトンポリエステルポリオールの具体例としては、ポリ $\epsilon$ －カプロラクトンポリオールが挙げられる。

その他のポリオールとしては、アクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレートなどのビニル化合物のホモポリマーまたはコポリマーでグラフト変性したポリエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水酸基含有ビニル重合体（アクリル系ポリオール、例えば特公昭５８－５７４１３号公報記載のもの）などが挙げられる。

該ポリオール（ａ）のヒドロキシル価は、通常２００～７００、好ましくは、２５０～６００である。ヒドロキシル価が２００未満では、得られたポリウレタン成形品の耐熱性や強度が、模型素材として使用するには不十分となり、７００を越えると成形品が、硬く、脆くなりすぎる。またポリオール（ａ）とポリイソシアネート（ｂ）との反応熱のため、成形品にスコーチ（scorch）が発生しやすくなる。

ポリオール（ａ）のうち好ましいものは、多価アルコールのアルキレンオキシサイド付加物である。特に好ましくは、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、またはシュークローズのプロピレンオキシサイド付加物である。

本発明において、該ポリオール（ａ）とともに、模型素材としての必要特性を損なわない範囲で、（ａ）以外の活性水素含有化合物を併用してもよい。

（ａ）以外の活性水素含有化合物としては、ヒドロキシル価が２００

- 6 -

未満のポリオール（高分子量ポリエーテルポリオール、ひまし油など）、ポリアミン（ジエチルトリレンジアミン、2, 2', 3, 3' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタンなど）などが挙げられる。

〔ポリイソシアネート（b）の具体例〕

本発明において、ポリイソシアネート（b）としては、従来からウレタンフォームの製造に使用されているものが使用できる。

このようなポリイソシアネートとしては、例えば、トルエンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（ポリメリックMDI）、p - フェニレンジイソシアネート、3, 3' - ジメチルジフェニル4, 4' - ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、m - キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 5 - ナフトレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；

1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 (2, 4, 4) - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート；

4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）、1, 4 - シクロヘキシルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート（水添TDI）などの脂環式ポリイソシアネート；

キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネートなどの芳香脂肪族ポリイソシアネート；

ウレタン変性TDI、ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDIなどの変性イソシアネートが挙げられる。

これらのうち好ましいものは芳香族ポリイソシアネートであり、特に好ましいものはポリメチレンポリフェニルイソシアネートである。

〔充填材（c）の具体例〕



- 7 -

本発明において、充填材（c）は無機粉および／または中空微小球からなるものであり、このうち無機粉としては、炭酸カルシウム、タルク、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、雲母、ミルドファイバーなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭酸カルシウムおよびタルクである。

充填材（c）のうち中空微小球としては、例えば、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどの熱可塑性樹脂からなる中空微小球、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂などの熱硬化性樹脂からなる中空微小球、ガラス、アルミナ、シラス、カーボンなどの無機物からなる中空微小球が挙げられる。中空微小球の直径は通常、平均で10～200 $\mu$ m、かさ比重は通常0.01～0.5である。

このような中空微小球の具体例としては、マツモトマイクロスフェアF-80ED、およびマツモトマイクロスフェアMFLシリーズ（松本油脂製薬社製）、フェノリックマイクロバルーンBJO-0930（ユニオンカーバイド社製）、グラスバブルズK-15、K-37（スコッチライト社製）などがある。

#### 〔脱水剤（d）の具体例〕

本発明において、脱水剤（d）としては、通常用いられる脱水効果を持つ化合物が使用できるが、中性またはアルカリ性で粒径が0.1～50 $\mu$ mの脱水剤が好ましい。このようなものとしては、例えば、酸化カルシウム、硫酸カルシウム（半水石膏）、塩化カルシウム、モレキュラシーブが挙げられる。好ましくは硫酸カルシウム（半水石膏）およびモレキュラシーブである。

#### 〔（ポリ）オキシアルキレン化合物（e）の具体例〕

本発明において、粉塵低減剤の役割を果たす（ポリ）オキシアルキレ

- 8 -

ン化合物 (e) は前記のように、一般式： $Z[(AO)_mX]_n$  で表される。

式中、A は、炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基であり、例えば、エチレン基、プロピレン基、1, 2-、1, 3-、1, 4-ブチレン基が挙げられ、好ましいものはエチレン基およびプロピレン基である。

式中、X は、1 価の炭化水素基又はアシル基である。

1 価の炭化水素基としては、炭素数が通常 1 ～ 30 の、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、カプリル、ラウリル、トリデシル、オレイル、ステアリル基など）；炭素数 5 ～ 20 の脂環式炭化水素基（シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロノニル、ノニルシクロヘキシル基など）；炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基（フェニル、ナフチル、アルキル（炭素数 1 ～ 10）フェニル、スチリル化フェニル、ベンジル、フェニルエチル、トリルメチル基など）などが挙げられ、好ましいものは炭素数 5 ～ 20 の脂肪族炭化水素基である。

1 価のアシル基としては、炭素数 2 ～ 20 の飽和あるいは不飽和の脂肪族アシル基（アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、エナントイル、カプリロイル、ペラルゴイル、カプロイル、ラウロイル、トリデシロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル、オレオイルなど）；炭素数 7 ～ 12 の芳香族アシル基（ベンゾイル、トルオイル、シンナモイル、ナフトイルなど）；炭素数 7 ～ 12 の脂環式アシル基（上記芳香族アシル基の水素添加物など）などが挙げられ、好ましいものは炭素数 5 ～ 20 の脂肪族アシル基である。

式中、m は 1 ～ 100 の正数であり、好ましくは 4 ～ 20 である。n は 1 ～ 6 の正数であり、好ましくは 1 ～ 3 である。m が 1 より大きい場合は、 $(AO)_m$  は m 個のオキシアルキレン基が鎖状に結合して形成され

る基を示す。

式中、Zはn個の活性水素を含有する化合物から活性水素を除いた残基であるが、このn個の活性水素を含有する化合物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類が挙げられる。

アルコール類としては、炭素数が1～30の飽和または不飽和の脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールなど；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-または1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの2価アルコール；

グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミンなどの3価アルコール；

ペンタエリスリトール、メチルグリコシド、ジグリセリンなどの4価アルコール；

アラビトール、キシリトールなどの5価アルコール；マンニトール、ソルビトールなどの6価アルコールなどが挙げられる。

フェノール類としては、フェノール、アルキル（炭素数1～10）フェノールなどの1価フェノール；ピロガロール、ハイドロキノン、フロログルシンなどの単環多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールスルホンなどのビスフェノール類；フェノールとホルムアルデヒドの縮合物（ノボラック）などが挙げられる。

カルボン酸類としては、炭素数が2～20の飽和または不飽和の脂肪族カルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘキサン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸など

炭素数 3 ～ 12 の脂肪族ジカルボン酸、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、メチルコハク酸、 $\alpha$ -メチルアジピン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など；

炭素数 8 ～ 20 の芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸類、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸など；

炭素数 8 ～ 20 の脂環式ジカルボン酸、例えば上記芳香族ジカルボン酸の水素添加物などが挙げられる。

アミン類としては、脂肪族アミン、脂環式アミン、複素環式アミンおよび芳香族アミンが挙げられる。ここで脂肪族アミンとしては、モノー、ジーおよびトリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、アミンエチルエタノールアミンなどのアルカノールアミン類；炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミン類；炭素数 2 ～ 6 のアルキレンジアミン、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン；ポリアルキレンアミン、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。

脂環式アミンとしては、イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミンなどが挙げられる。

複素環式アミンとしては、アミノエチルピペラジンなどが挙げられる。芳香族アミンとしては、アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニリン、ジフェニルエーテルジアミンが挙げられる。

式中、Z と n 個の X のうち少なくとも 1 つは炭素数 5 ～ 20 を有する。n が 2 以上の場合は X は同一でも異なってもよい。

該化合物 (e) の分子量は、通常 400 ～ 4000、好ましくは 50

- 11 -

0 ～ 2 0 0 0、特に好ましくは 6 0 0 ～ 1 5 0 0 である。分子量が 4 0 0 未満では揮発しやすくなり好ましくない。また分子量が 4 0 0 0 を越えると粉塵飛散低減効果が不十分となり好ましくない。

〔（ポリ）オキシアルキレン化合物（e）の製法の具体例〕

化合物（e）の製法を例示すると、下記 1）～ 3）が挙げられる。

1）n 個の活性水素を有する化合物に先ずアルキレンオキサイドを付加重合させ、次いで一価のカルボン酸あるいはそれらのエステル形成性誘導体（酸無水物、酸塩化物、低級アルキルエステルなど）を加えてエステル化反応を行い、n 個の末端水酸基を封鎖する方法。

2）水酸基 1 個を有する化合物、1 価のカルボン酸もしくはこのエステル形成性誘導体（酸無水物、酸塩化物、低級アルキルエステルなど）から選ばれる 1 種以上の化合物に、先ずアルキレンオキサイドを付加重合させ、次いで n 個の活性水素を有する化合物を加えてアルキレンオキサイド付加物の末端の水酸基を接合する方法。

3）アルキレンオキサイドの開環重合により得られるポリアルキレングリコールに、1 価のカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体（酸無水物、酸塩化物、低級アルキルエステルなど）を加えてエステル化反応を行い、両末端の水酸基を封鎖する方法。

上記 1）～ 3）の製法で利用できるアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド（EO）、プロピレンオキサイド（PO）、1，2-、1，3-、2，3-、1，4-ブチレンオキサイドなどの炭素数 2 ～ 4 のアルキレンオキサイドが挙げられる。

使用されるアルキレンオキサイドは、1 種類だけでもよいし、2 種類以上でもよい。2 種類以上を併用する場合、得られる重合体はブロックポリマーでもランダムコポリマーでもよい。

上記 1 価のカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘ

- 12 -

キサン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などが挙げられる。好ましくはラウリン酸およびオレイン酸である。

上記水酸基 1 個を有する化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールなどが挙げられる。好ましくはラウリルアルコールおよびオレイルアルコールである。

(ポリ) オキシアルキレン化合物 (e) は単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。化合物 (e) は固体状であってもよいが、粉塵飛散低減効果を高めるためには、20℃で液状またはペースト状であることが望ましい。2 種以上の化合物 (e) を組み合わせて用い、このうち少なくとも 1 種を液状またはペースト状のものにしてもよい。

化合物 (e) として特に好ましいものは、分子量 200～600 のポリエチレングリコール (PEG 200～600) の、ジラウリン酸エステルおよびジオレイン酸エステルである。

#### [組成物中の必須でない成分の具体例]

本発明の組成物中にはウレタンフォーム形成用の整泡剤やポリウレタン反応用触媒等を含有してもよい。

整泡剤としては、通常のウレタンフォーム製造時に使用されるシリコン系整泡剤が挙げられる。整泡剤の中でも、比較的整泡力の強い軟質スラブフォーム用整泡剤や硬質フォーム用整泡剤が好ましい。

軟質フォーム用整泡剤の具体例としては、SH-190 (トーレシリコン社製)、L-520、SZ-1127 (日本ユニカー社製) などが挙げられる。硬質フォーム用整泡剤の具体例としては、SH-193、

- 13 -

S H - 1 9 5 (トーレシリコン社製)、S Z - 1 9 3 1、S Z - 1 9 3 2 (日本ユニカー社製)などが挙げられる。

触媒としては、ポリウレタン反応に通常使用される触媒が挙げられる。このようなものとしては、例えば、トリエチレンジアミン、N-エチルモルホリン、ジエチルエタノールアミン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7などのアミン系触媒、オクチル酸第1錫、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸鉛などの金属触媒がある。これらのうち好ましいものは、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸鉛などの金属触媒である。

本発明の組成物中には、必要により更に、滑剤(ステアリン酸カルシウム、エチレンジアミンステアリルアミド、オレイン酸モノエタノールアミドなど)、可塑剤(ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペートなど)、チクソ性付与剤(微粒子状シリカなど)、紫外線吸収剤、老化防止剤、抗酸化剤、着色剤(染料、顔料)、難燃剤、防霉剤、抗菌剤などを含有させることができる。

#### [組成]

本発明の組成物中の各成分又は成形品中の各構成成分の量は、以下のとおりである。

ポリオール(a)を含む活性水素化合物と、ポリイソシアネート(b)との使用比率は、イソシアネート指数[(NCO/活性水素原子含有基)の当量比×100]が、通常80~140、好ましくは85~120、特に好ましくは95~115の範囲である。イソシアネート指数が80未満では、成形品の強度が不足し、線膨張係数も大きくなる。140を越えると、成形品が硬く、脆くなる。

充填材(c)のうち無機粉は成形品の寸法安定性や材料強度の向上に役立ち、中空微小球は成形品の軽量化や加工性向上に役立つことから、

その量は成形品の用途に応じて選択されるべきものである。

例えば、強度や寸法安定性を高めるためには、無機粉の量を増やせばよく、低密度で切削加工しやすい成形品を得るためには、中空微小球の量を増やせばよい。

充填材 (c) はまた、ポリオール (a) やポリイソシアネート (b) からなる組成物中に、メカニカルフロス法などにより不活性ガスを微細な気泡にして分散する際の核形成剤となり、気泡を安定に保持する役割を果たす。

充填材 (c) の量は、組成物全質量に対して通常 2 ~ 50 %、好ましくは 5 ~ 40 % である。2 % 未満では、気泡の保持効果が不十分であり、50 % を越えると組成物の粘度が上がりすぎて製造が困難になる。

脱水剤 (d) は、組成物中の水分による硬化反応中の発泡を防止するために添加する。硬化反応中に発泡すると、気泡が大きくなって成形品のきめが粗くなり、見栄えが悪くなるからである。したがって、その量は組成物中の水分含量に応じて増減すべきものであり、充填材量が多い場合は、脱水剤量も多くする必要がある。

脱水剤 (d) の量は、組成物全質量に対して、通常 0.5 ~ 8 %、好ましくは 0.8 ~ 6 % である。0.5 % 未満では吸湿により硬化反応中に発泡現象が起き、得られた成形品のきめが粗くなるため、模型用素材としては適さなくなる。また 8 % を越えると、脱水効果は 8 % を使用した場合と変わらないが、切削加工性が悪くなる。

(ポリ) オキシアルキレン化合物 (e) は、成形品の切削加工時の粉塵飛散量を低減する効果を有する。粉塵飛散量は、密度の低い成形品ほど多くなる傾向にあり、化合物 (e) 含有量も物性に悪影響を与えない範囲で多めにすることが望ましい。化合物 (e) の量は、組成物全質量に対して通常 3 ~ 30 %、好ましくは 5 ~ 20 % である。3 % 未満では



粉塵飛散量の低減効果が不十分であり、30%を越えると成形品の硬度や耐熱性が不足する。

整泡剤の量は、組成物全質量に対して、通常3%を越えない量、好ましくは0.1~3%、特に0.2~2%である。後述のメカニカルフロス発泡の場合、0.1%未満では、成形品製造時に吹き込む不活性ガスを微小に分散保持する事が困難となり、所望の密度、気泡径の成形品が得られにくくなることがある。3%を越えると、成形品の表面へ整泡剤がブリードアウトしやすくなる。

触媒の量は、金属触媒を使用する場合、組成物全質量に対して、通常0.2%を越えない量、好ましくは0.001~0.2%、特に0.01~0.1%である。0.001%未満では硬化が遅すぎるため、成形品中の気泡径が大きくなり、成形品のきめが粗くなって模型用素材としては適さなくなることがある。触媒量が多くなるほど成形品のきめが細くなる傾向にあり、模型用素材としてより好ましくなるが、0.2%を越えると硬化が早すぎて成形品の製造が困難になる。

#### [ 成形品の製造 ]

本発明の組成物は、通常、ポリオール（a）からなる成分（OH成分と略す）と有機ポリイソシアネート（b）からなる成分（NCO成分と略す）の2つの成分に分けて製造される。

充填材（c）、脱水剤（d）、（ポリ）オキシアルキレン化合物（e）、整泡剤等は通常OH成分に含有させるが、NCO成分に含有させてもよい。特に充填材量が多いときは、充填材の一部をNCO成分に含有させることが好ましい。

OH成分及びNCO成分は、各々の成分に用いる各種原料をプロペラ型、権型などの攪拌羽根の付いた混合槽、プラネタリーミキサー、ホーバルトミキサーなどで混合することにより得ることができる。着色剤や

触媒のような少量使用するものは、あらかじめOH成分に添加しておいてもよいが、成形品を製造するためにOH成分とNCO成分を混合して硬化させる時に、混合機中に同時に添加してもよい。

本発明の硬質ポリウレタンフォーム成形品は、本発明の組成物を多数の微細な気泡が分散した状態で硬化させてなるものである。

本発明の成形品を製造する方法としては、通常下記の工程手順が代表的である。

1) 前記方法により、OH成分とNCO成分を各々得る。

2) OH成分、NCO成分および必要により不活性ガスを、一定割合で均一に混合し、混合液を型に流し込む。

3) 型内で硬化後脱型し、成形品を得る。

ここで、混合方法としては、メカニカルフロス法、すなわちオークスマキサーのような高いせん断力をもつミキサーを用いて、OH成分とNCO成分および必要により不活性ガスを組成物中に均一に混合させる方法が好適に用いられる。

メカニカルフロス法は連続的に液成分中にガスを混入させるのに適した方法であり、本発明の組成物を用いた場合、多量の不活性ガスを微細な気泡にして均一に成形品中分散させることが可能である。

不活性ガスを混入しないか、少量しか混入しない場合は、バッチ方式で混合を行ってもよく、この場合は例えば、ホーバルトミキサーが用いられる。

メカニカルフロス法で本発明の成形品を製造する場合の、OH成分、NCO成分と共に混合する不活性ガスとしては、OH成分やNCO成分とは反応せず、大気圧下-30℃で液状でないガスが挙げられる。好ましくは、空気、窒素、炭酸ガスである。成形品に対する不活性ガスの混入量は、不活性ガスの体積と全組成物体積の合計に対して、通常10～

- 17 -

70%、好ましくは20～60%である。

本発明の成形品の密度は、通常0.10～1.40 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.10～0.80 g/cm<sup>3</sup>、特に0.15～0.50 g/cm<sup>3</sup>である。

本発明の組成物から本発明の成形品を作る他の方法としては、上記のOH成分とNCO成分を混合した混合液（不活性ガスは分散してあっても、分散してなくてもよい）を、繊維、不織布、織布などの補強材に含浸させ、引き続いて硬化する方法がある。このような方法によって、軽量で曲げ強度の大きい成形品を製造することができる。補強材は、ガラス、カーボン、セラミックスなどの無機物からなってもよいし、あるいはビニロン、ケブラー、アクリルなどの合成高分子からなってもよい。

本発明の成形品の形状は特に限定されない。例えば、立方体、板、角柱等とすれば、多くの同じ寸法のものを重ねて保存、梱包、搬送することができるし、切削加工する際にも目的形状に適した寸法の立方体を選ぶことができる。

本発明の成形品は、NCマシン等による機械切削、ノミ、カンナ、ノコギリによる手加工等の方法により切削加工（研磨、研削も含む）され、所望の形状の模型とすることができる。本発明の成形品はこの研磨、研削も含む切削加工の際の粉塵の飛散が従来と較べて顕著に低減される利点がある。

#### [実施例]

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。使用した原料、分析法は以下のとおりである。

#### 使用原料

- 18 -

ポリオール (a 1) : グリセリンに P O を付加した、ヒドロキシル価 4 0 0 のポリエーテルポリオール

ポリオール (a 2) : ペンタエリスリトールに P O を付加した、ヒドロキシル価 4 0 0 のポリエーテルポリオール

ポリイソシアネート (b 1) : ポリメチレンポリフェニルイソシアネート (日本ポリウレタン工業製「ミリオネート M R - 2 0 0」)

中空微小球 (c 1) : 熱可塑性樹脂中空微小球 (松本油脂製薬製「マツモトマイクロスフェア M F L - 8 0 G C A」)

無機粉 (c 2) : 炭酸カルシウム (白石カルシウム製「ホワイトン S B」)

脱水剤 (d 1) : モレキュラーシーブ (ユニオン昭和製「モレキュラーシーブ 3 A - B パウダー」)

整泡剤 : シリコン系整泡剤 (日本ユニカー製「S Z - 1 9 3 1」)

(ポリ) オキシアルキレン化合物 (e) :

化合物 (e 1) : P E G のオレイン酸ジエステル (分子量 1 0 0 0)

化合物 (e 2) : P E G のラウリン酸ジエステル (分子量 6 0 0)

化合物 (e 3) : P P G のオレイン酸ジエステル (分子量 9 0 0)

化合物 (e 4) : ミリスチルアルコールにプロピレンオキシドを付加したもののアセチル化物 (分子量 1 5 0 0)

化合物 (e 5) : 2 - エチルヘキサノールにプロピレンオキシドを付加したものとアジピン酸とのジエステル化物 (分子量 7 0 0)

化合物 (e 6) : ミリスチルアルコールにプロピレンオキシドを付加したものと無水フタル酸とのジエステル化物 (分子量 1 0 0 0)

#### 粉塵飛散量

成形品を帯鋸で切断し、このとき発生する切り粉 5 g を 3 0 0 m l のガラス瓶に入れて蓋をし、上下に数回激しく振って静置し、3 秒後に瓶

の中で舞っている粉塵量の多少により、○、△、×の判定を行った。○はほとんど粉塵が舞っていない、△はわずかに舞っている、×は多く舞っていたことを示す。

#### 硬度

A S T M D 2 2 4 0 に準じて、高分子計器製「D型硬度計」を用いて測定した。

#### 熱変形温度

J I S K 6 9 1 1 に準じて、東洋精機製作所製「H D T 試験器」を用いて測定した。

#### 手加工性

密度  $0.5 \text{ g/cm}^3$  以下の成形品について評価した。評価はノミによる切削のし易さ、切り粉のつながり性、ペーパー掛けのし易さの3項目を各々評価し、それらを総合して手加工性として1～5までの5段階で判定した。1が最も手加工性が悪く、5が最も手加工性がよいことを示す。

#### 実施例 1 ～ 9

表1に記載の質量部で、OH成分又はNCO成分の各原料をプラネタリーミキサーに投入し、130rpmで10分間攪拌することにより、本発明の組成物のOH成分及びNCO成分を各々得た。

次に、OH成分とNCO成分を表1の割合で、合計約400gになるよう1Lの容器に取り、プロペラ羽根で約1分間混合した。混合物を50mm×50mm×200mmの金型に流し込み80℃で2時間加熱キュアした。これを8時間放置冷却し、脱型して成形品を得た。成形品の評価結果を表1に示す。

#### 比較例 1、2

表1に記載の質量部で、実施例1～9と同様にして成形品を得た。評

価結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例									比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
OH成分 [質量部]											
ポリオール (a 1)	39.5	37.0	32.0	29.5	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	42.0	24.5
中空微小球 (c 1)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
脱水剤 (d 1)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
化合物 (e 1)	5	10	20	25							35
化合物 (e 2)					10						
化合物 (e 3)						10					
化合物 (e 4)							10				
化合物 (e 5)								10			
化合物 (e 6)									10		
整泡剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
触媒	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
NCO成分 [質量部]											
ポリイソシアネート (b 1)	39.5	37.0	32.0	29.5	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	42.0	24.5
中空微小球 (c 1)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
成形品の評価結果											
密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.62	0.64	0.65	0.63	0.64	0.64	0.65	0.65	0.65	0.62	0.65
硬度 (ショアD)	60	58	54	50	56	58	57	58	58	60	40
熱変形温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	80	77	72	67	76	77	76	77	77	80	54
粉塵飛散量	△	○	○	○	○	△	△	△	△	×	○

注記：OH成分の欄において化合物 (e 1) - (e 6) は、いずれも (ポリ) オキシアルキレン化合物である。

実施例 10 ～ 16

表 2 に記載の質量部で、各原料をプラネタリーミキサーに投入し、130 ～ 200 r p m で 10 分間攪拌して、本発明の組成物である O H 成分および N C O 成分を各々得た。

次に、メカニカルフロス機（東邦機械工業製 M F - 3 5 0 型メカニカルフロス発泡装置）のローターを 3 0 0 r p m で回転させながら、O H 成分および N C O 成分を合計で 1 0 ～ 2 0 L / 分、乾燥空気を表 2 に記載した割合でメカニカルフロス機のミキシングヘッド入口部に連続供給した。すると、微細な気泡が均一に分散した混合液がメカニカルフロス機の出口部から連続して吐出された。

その混合液を、5 0 0 m m × 5 0 0 m m × 2 0 0 m m のアルミ型に 1 0 0 m m の厚さで注入し、8 0 ℃で 2 時間加熱キュアした。これを 8 時間放置冷却し、脱型して成形品を得た。成形品の評価結果を表 2 に示す。

比較例 3 ～ 5

表 2 に記載の質量部で、実施例 1 0 ～ 1 6 と同様にして成形品を得た。評価結果を表 2 に示す。

表 2

	実施例							比較例		
	10	11	12	13	14	15	16	3	4	5
OH成分 [質量部]										
ポリオール (a 2)	34.5	32.0	29.5	29.0	38.5	37.5	25.0	39.5	39.5	32.5
中空微小球 (e 1)	8	8	8	6	8			8	8	
無機粉 (c 2)				5		10	15			15
脱水剤 (d 1)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
化合物 (e 1)	10	15	20	15	10	10	15			
整泡剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
触媒	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
NCO成分 [質量部]										
ポリイソシアネート (b 1)	34.5	32.0	29.5	29.0	38.5	37.5	25.0	39.5	39.5	32.5
中空微小球 (c 1)	8	8	8	6				8	8	
無機粉 (c 2)				5			15			15
空気量 (体積%*)	20	40	60	50	50	50	70	20	60	60
成形品の評価結果										
密度 (g / cm <sup>3</sup> )	0.47	0.31	0.20	0.30	0.33	0.48	0.33	0.48	0.20	0.34
手加工性	3	4	5	4	4	3	4	1	3	2
粉塵飛散量	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

\*体積% = [空気量 / (空気量 + 全組成物体積) × 100]

ただし、空気量は25℃1気圧のときの体積を示す。



### 産業上の利用可能性

本発明の組成物により、切削加工時に必要な硬度や熱変形温度のレベルを維持したまま、切削加工時の粉塵飛散量を大幅に低減した硬質ポリウレタンフォーム成形品を得ることができる。

特に、従来粉塵飛散量が多かった、低密度品の場合や充填材を多量に含有する組成の場合でも本発明の成形品は粉塵飛散量が少なく、作業環境の改善に効果がある。

更に、本発明の組成物から得られた成形品は、切削加工性が改善されるという効果も有する。

上記効果を奏することから、本発明の組成物から得られた成形品は、デザインモデル、モックアップモデル、マスターモデル、倣いモデルなどの模型素材；真空成形型などの型材；検査治具；装飾家具；彫刻、版木などの趣味材や教材などとして有用である。

## 請求の範囲

1. ヒドロキシル価が200～700のポリオール（a）、有機ポリイソシアネート（b）、無機粉および／または中空微小球からなる充填材（c）および脱水剤（d）からなる硬質ポリウレタンフォーム成形品の形成性を有する組成物において、更に、一般式



〔式中、Aは、炭素数2～4のアルキレン基；Xは、1価の炭化水素基又はアシル基；mは、1～100の正数；nは、1～6の正数；Zは、n個の活性水素を含有する化合物から活性水素を除いた残基である。Zとn個のXのうち少なくとも1つは炭素数5～20を有し、nが2以上の場合はXは同一でも異なってもよい。〕で表される（ポリ）オキシアルキレン化合物（e）を、組成物全質量に対し、3～30%含有することを特徴とする組成物。

2. （ポリ）オキシアルキレン化合物（e）が20℃で液状である請求項1記載の組成物。

3. ヒドロキシル価が200～700のポリオール（a）、有機ポリイソシアネート（b）、無機粉および／または中空微小球からなる充填材（c）及び脱水剤（d）からなる組成物を硬化させることにより得られる硬質ポリウレタンフォーム成形品において、

組成物が更に、一般式



〔式中、Aは、炭素数2～4のアルキレン基；Xは、1価の炭化水素基又はアシル基；mは、1～100の正数；nは、1～6の正数；Zは、

n 個の活性水素を含有する化合物から活性水素を除いた残基である。Z と n 個の X のうち少なくとも 1 つは炭素数 5 ～ 20 を有し、n が 2 以上の場合は X は同一でも異なってもよい。] で表される (ポリ) オキシアルキレン化合物 (e) を、全質量に対し 3 ～ 30 % 含有し、

硬化が、微細な気泡を分散させた状態でなされたことを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム成形品。

4. (ポリ) オキシアルキレン化合物 (e) が 20℃ で液状の化合物である請求項 3 記載の成形品。

5. (ポリ) オキシアルキレン化合物 (e) がポリエチレングリコール (平均分子量 200 ～ 600) のジラウレートもしくはジオレートである請求項 3 記載の成形品。

6. 微細な気泡を分散させた状態が、メカニカルフロス発泡法により達成される請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の成形品。

7. 微細な気泡の直径が 150  $\mu$ m 以下で、その含有量が 10 ～ 70 容量 % である請求項 3 ～ 6 のいずれかに記載の成形品。

8. 密度が 0.15 ～ 0.50 g / cm<sup>3</sup> である請求項 3 ～ 7 のいずれかに記載の成形品。

9. ヒドロキシル価が 200 ～ 700 のポリオール (a)、有機ポリイソシアネート (b)、無機粉および／または中空微小球からなる充填材 (c) 及び脱水剤 (d) からなる組成物を硬化させることにより、硬質

ポリウレタンフォーム成形品を製造する方法において、

組成物が更に、一般式



[式中、Aは、炭素数2～4のアルキレン基；Xは、1価の炭化水素基又はアシル基；mは、1～100の正数；nは、1～6の正数；Zは、n個の活性水素を含有する化合物から活性水素を除いた残基である。Zとn個のXのうち少なくとも1つは炭素数5～20を有し、nが2以上の場合はXは同一でも異なってもよい。]で表される(ポリ)オキシアルキレン化合物(e)を、全質量に対し3～30%含有し、

硬化がメカニカルフロス発泡法によりなされることを特徴とする製法。

10. 請求項6～8のいずれか記載の成形品を切削加工することによって得られる模型。

11. 一般式  $Z[(AO)_mX]_n$

[式中、Aは、炭素数2～4のアルキレン基；Xは、1価の炭化水素基又はアシル基；mは、1～100の正数；nは、1～6の正数；Zは、n個の活性水素を含有する化合物から活性水素を除いた残基である。Zとn個のXのうち少なくとも1つは炭素数5～20を有し、nが2以上の場合はXは同一でも異なってもよい。]で表される(ポリ)オキシアルキレン化合物(e)の、

ヒドロキシル価が200～700のポリオール(a)、有機ポリイソシアネート(b)、無機粉および／または中空微小球からなる充填材(c)及び脱水剤(d)からなる組成物を硬化させることにより得られる硬質ポリウレタンフォーム成形品の切削加工における粉塵低減剤としての使用。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03788

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08G18/00, C08L75/00, C08J9/00, C08J9/30, B22C7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08G18/00, C08L75/00, C08J9/00, C08J9/30, B22C7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-329747, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), November 29, 1994 (29. 11. 94), Claims; column 6 (Family: none)	1 - 11
Y	JP, 4-356517, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), December 10, 1992 (10. 12. 92), Claims; column 10 & GB, 2244714, A1 & DE, 4117861, A1 & US, 5401785, A	1 - 11
Y	JP, 1-318067, A (CIBA-Geigy AG.), December 22, 1989 (22. 12. 89), Claims & EP, 341210, A1 & US, 4916173, A	1 - 11
Y	JP, 63-270726, A (Mankiewicz Gebr. & Co.), November 8, 1988 (08. 11. 88), Claims & EP, 276726, A1 & DE, 3702667, A1 & US, 4780484, A	1, 2, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 8, 1997 (08. 12. 97)

Date of mailing of the international search report

December 24, 1997 (24. 12. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03788

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-329903, A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), November 29, 1994 (29. 11. 94), Claims; column 5, middle part (Family: none)	1 - 11
A	JP, 1-224137, A (Komatsu Ltd.), September 7, 1989 (07. 09. 89), Claims (Family: none)	1 - 11
A	JP, 50-87196, A (Bayer AG.), July 14, 1975 (14. 07. 75), Claims & DE, 2359609, A1 & FR, 2253051, A1 & GB, 1498030, A1	1 - 11
A	JP, 63-86713, A (Achilles Corp.), April 18, 1988 (18. 04. 88), Claims (Family: none)	1 - 11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>1</sup> C08G18/00, C08L75/00, C08J 9/00, C08J 9/30,  
B22C 7/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>1</sup> C08G18/00, C08L75/00, C08J 9/00, C08J 9/30,  
B22C 7/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6-329747, A (三洋化成工業株式会社) 29. 11月. 1994 (29. 11. 94) 特許請求の範囲、文献第6欄 (ファミリーなし)	1-11
Y	J P, 4-356517, A (三洋化成工業株式会社) 10. 12月. 1992 (10. 12. 92) 特許請求の範囲、文献第10欄 & GB, 2244714, A1 & D E, 4117861, A1 & US, 5401785, A	1-11
Y	J P, 1-318067, A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 22. 12月. 1989 (22. 12. 89) 特許請求の範囲 & EP, 341210, A1 & US, 4916173, A	1-11
Y	J P, 63-270726, A (マンキーウイツクス ゲブリューダー アンド カンパニー) 8. 11月. 1988 (08. 11. 88) 特許請求の範囲 & EP, 27	1, 2, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 12. 97

国際調査報告の発送日

24. 12. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4 J

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	6726, A1&DE, 3702667, A1&US, 4780484, A	
Y	JP, 6-329903, A (日本ポリウレタン工業株式会社) 29. 11月. 1994 (29. 11. 94) 特許請求の範囲、文献第5欄中段 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 1-224137, A (株式会社小松製作所) 7. 9月. 1989 (07. 09. 89) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 50-87196, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 14. 7月. 1975 (14. 07. 75) 特許請求の範囲&DE, 2359609, A1&FR, 2253051, A1&GB, 1498030, A1	1-11
A	JP, 63-86713, A (アキレス株式会社) 18. 4月. 1988 (18. 04. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11